



FR 99/1858

09/744497

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE****PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **05 AOUT 1999**Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets**BEST AVAILABLE COPY**

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

29 JUL 1998

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

98 09699-
29 JUL 19981 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉEMonsieur François RICALES
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 COURBEVOIE CEDEXn° du pouvoir permanent 11.02.1998
références du correspondant R 98105/FR//FU
téléphone 01.47.68.05.42

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention☐ demande divisionnaire☐ certificat d'utilité☐ transformation d'une demande
de brevet européen☐ brevet d'invention☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COMPOSITION ISOCYANATE COMPORTANT UN ISOCYANATE MASQUE ET UN ISOCYANATE NON MASQUE ET
LEUR UTILISATION DANS UN REVÊTEMENT

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 6 4 2 0 1 4 5 2 6

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 09699

R 98105

TITRE DE L'INVENTION :

**COMPOSITION ISOCYANATE COMPORTANT UN ISOCYANATE MASQUE ET UN NON MASQUE
ET LEUR UTILISATION DANS UN REVETEMENT**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHODIA SERVICES
25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

BERNARD Jean-Marie
Route du large
Saint-Laurent d'Agny
69440 MORNANT
FRANCE

VOGIN Bernard
17, impasse des Framboisiers
69630 CHAPONOST
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

18 septembre 1998


François RICALES

COMPOSITION ISOCYANATE COMPORTANT UN ISOCYANATE MASQUE ET UN NON MASQUE ET LEUR UTILISATION DANS UN REVETEMENT

5 La présente invention a pour objet une nouvelle famille de compositions isocyanates comportant à la fois des isocyanates masqués et des isocyanates non masqués. Elle concerne plus particulièrement les compositions isocyanates en vue de leur utilisation sous forme de poudre, y compris sous
10 forme de mélange de poudres, plus spécifiquement pour former des poudres de peinture dites monocomposant (parfois désignées par leur appellation anglaise "one shot").

Pour des raisons liées à la protection de l'environnement et à la sécurité du travail, on cherche à éliminer de plus en plus dans les techniques de revêtement, et notamment de peinture, l'utilisation des solvants. Plus
15 particulièrement, la diminution des C.O.V. (composés organiques volatils) est une préoccupation de plus en plus actuelle dans l'industrie des peintures et des vernis.

Dans ce but, l'évolution des produits vers de plus hauts extraits secs permet de diminuer les quantités de solvant nécessaires pour atteindre la viscosité d'application et donc réduire les solvants évaporés lors du séchage du
20 film de peinture.

Une alternative à cette technique est l'utilisation de produits en phase aqueuse où l'eau a remplacé les solvants organiques comme agent véhiculant le liant organique. Toutefois, une quantité de solvant organique, certes faible, reste
25 nécessaire à la mise en œuvre et à la formation du film de peinture. De plus ils engendrent des résidus solubles dans l'eau dont le traitement peut être délicat et coûteux.

Dans ce contexte, des techniques de revêtement au moyen de poudre se développent de plus en plus. Il convient ici de détailler un peu cette technique
30 pour mieux appréhender la présente invention.

La technique met en œuvre un matériau pulvérulent de très grande finesse pour lequel l'air va jouer le rôle de vecteur.

En général une charge électrostatique de plusieurs kilovolts appliquée entre un pistolet et la pièce à peindre va permettre d'attirer et de retenir la poudre
35 précurseur du revêtement, poudre qui sera projetée par le pistolet d'application.

Une fois recouverte de poudre, la pièce est soumise à une cuisson généralement à une température comprise entre 150 et 200°C, cuisson qui permet la fusion, l'étalement puis la réticulation de la poudre de peinture afin

d'obtenir une couche uniforme et homogène du revêtement. Ici et dans la suite de la description, la peinture sera considérée comme le paradigme des revêtements.

Cette technique est non polluante et présente un rendement d'application voisin de 100 % grâce à la possibilité de recyclage de la poudre non utilisée. Pour plus de détails sur les techniques de peinture en poudre, on peut se référer aux ouvrages suivants :

→ P. GRANDOU et P. PASTOUR : PEINTURES ET VERNIS :

- I. les constituants

- II. technique et industries ; édition Hermann ;

→ R. LAMBOURNE :

Paints and Surface Coatings. Theory and practice; Edition Halsted press;

→ POWDER COATING, THE COMPLETE FINISHER HANDBOOK;
the Powder coating institute;

→ MYERS and LONG;

TREATISE ON COATINGS, 5 VOLUMES ; Edition Marcel DEKKER.

Parmi les familles de produits qui peuvent être mises en œuvre dans le domaine des poudres, il convient de mentionner les suivantes. La majorité du marché est occupée par les teintures poudre dites "hybrides" époxypolyesters, suivies des polyesters, des polyuréthanes puis des poudres dites "époxy". Si l'on désire une tenue en extérieur de qualité (notamment vis-à-vis des agressions actiniques et de l'atmosphère), il convient alors d'utiliser les revêtements à base de TGIC-polyester ou bien de polyuréthane qui, seuls permettent d'atteindre les performances usuellement requises.

Toutefois, le système TGIC-polyester est réputé toxique et des contraintes d'ordre réglementaire sont sur le point d'en limiter très largement l'usage.

En ce qui concerne les polyuréthanes, les seuls produits poudre actuellement sur le marché sont des produits qui sont issus d'un système dont le réticulant est un isocyanate masqué par le caprolactame d'un type très particulier, à savoir les dérivés de l'IPDI.

Toutefois, l'utilisation comme réticulant, ou durcisseur, de dérivés de l'IPDI ne conduit pas toujours à des produits de bonne qualité mécanique. Dans une demande de brevet antérieure (EP 680 984) la demanderesse décrit un système d'agent bloquant qui permet d'élargir significativement les isocyanates aliphatiques qui sont susceptibles de donner des produits solides avec une Tg

(température de transition vitreuse) suffisante pour permettre l'utilisation dans les applications poudre.

Cette technique a conduit, avec la collaboration de la société catalane RESISA, à un système de peinture mate ou satinée particulièrement performant
5 (voir la demande de brevet international publiée sous le n° WO 98/04 608).

Toutefois, pour avoir une température de transition vitreuse suffisante, les produits décrits dans la demande de brevet européen n° EP A 0 680 984, doivent répondre à des contraintes de teneur en fonction isocyanate résiduelle assez strictes.

10 En outre, les produits décrits dans la demande européenne susmentionnée ne représentent qu'une petite fraction des agents masquants utilisables et qu'il serait agréable de pouvoir employer dans la technique des peintures poudre. Aussi cherche-t-on des techniques qui permettent d'augmenter la température de transition vitreuse des agents réticulants, parfois appelés aussi
15 durcisseurs.

Ainsi, un des buts de la présente invention est de fournir une technique et des compositions qui permettent d'obtenir des compositions isocyanates utilisables en poudre et présentant une température de transition vitreuse qui évite les phénomènes de mottage au cours du transport et du
20 stockage.

Un autre but de la présente invention est de fournir une thermie technique qui permette d'augmenter la température de transition vitreuse des isocyanates aliphatiques masqués de manière à pouvoir les utiliser dans les applications dites "peintures poudre".

25 Un autre but de la présente invention est de fournir des mélanges isocyanates dont la Tg soit au moins égale à 20°C (avantageusement deux chiffres significatifs), de préférence à 25°C, plus préférentiellement à 30°C.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions isocyanates susceptibles de présenter des teneurs en isocyanates libres élevées et utilisables en peinture poudre.
30

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'une composition isocyanate comportant à la fois un composé isocyanate masqué et un composé isocyanate cycloaliphatique non masqué.

La présente invention repose sur une double constatation, à savoir
35 qu'il est possible d'utiliser des isocyanates présentant des fonctions isocyanates libres en peinture poudre et ce sans condition opératoire contraignante, dès lors qu'ils sont mélangés avec des fonctions isocyanates masquées en quantité significative.

L'autre constatation est que l'augmentation de teneur en isocyanates libres permet dans certaines conditions d'augmenter significativement la température de transition vitreuse.

Ces deux constatations sont particulièrement surprenantes pour
5 l'homme de métier.

L'invention est particulièrement intéressante dans le cas des isocyanates masqués à caractère aliphatique. Dans la présente description, on considère comme aliphatique toute fonction isocyanate dont l'atome d'azote est relié à un atome de carbone d'hybridation sp^3 .

10 Selon la présente invention, l'isocyanate masqué, pur ou en mélange, est issu d'un polyisocyanate, c'est-à-dire possédant au moins deux fonctions isocyanates, avantageusement plus de deux (possibilité de valeur fractionnaire puisqu'il s'agit en général de mélange d'oligomères plus ou moins condensé), lequel est lui-même le plus souvent issu d'une précondensation ou d'une
15 prépolymérisation de diisocyanates unitaires (parfois ces diisocyanates unitaires sont désignés dans la présente description par le terme de monomères).

Ces prépolymères et ces précondensats sont bien connus de l'homme de métier et l'on peut indiquer que d'une manière générale, la masse moléculaire moyenne de ces prépolymères ou de ces précondensats est faible et est en
20 général au plus égale à 2 000 (un chiffre significatif), plus couramment à 1 000 (un chiffre significatif, de préférence deux). Ainsi, parmi les polyisocyanates utilisés pour synthétiser les isocyanates masqués selon l'invention, on peut citer ceux du type biuret et ceux dont la réaction de di- ou trimérisation a conduit à des cycles à 4, 5 ou 6 chaînons. Parmi les cycles à 6, on peut citer les cycles
25 isocyanuriques issus d'une homo- ou d'une hétéro-trimérisation de divers diisocyanates seuls, avec d'autres isocyanates ou avec du gaz carbonique (ou bioxyde de carbone) ; dans ce cas on remplace un azote du cycle isocyanurique par un oxygène. Les oligomères à cycle isocyanurique sont préférés. Les polyisocyanates préférés sont ceux qui présentent au moins une fonction
30 isocyanate aliphatique, avantageusement deux, de préférence toutes.

Parmi les fonctions isocyanates masquées selon l'invention, celles qui sont reliées au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de type sp^3 portant un atome d'hydrogène, avantageusement deux sont préférées.

Il est également souhaitable que ledit carbone de type sp^3 soit lui-même porté par un carbone de type sp^3 , lui-même étant également porteur de un
35 ou de préférence de deux atomes d'hydrogène, et ce pour éviter que la fonction isocyanate considérée soit en position néopentylique.

En d'autres termes, il est conseillé de choisir comme monomères (lesquels sont en général porteurs de deux fonctions isocyanates) au moins un composé qui porte au moins une fonction aliphatique qui ne soit ni secondaire, ni tertiaire, ni néopentylique.

- 5 Le problème des isocyanates masqués présentant une température de transition vitreuse particulièrement basse, est particulièrement aigu dans le cas où l'on utilise des monomères qui présentent une grande liberté conformationnelle et de grandes libertés de rotation.

- 10 C'est le cas des monomères qui présentent des enchaînements polyméthylène $(CH_2)_\pi$ où π représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8. Ces enchaînements polyméthylène sont cause d'excellentes propriétés mécaniques. Il est en outre souhaitable que l'un au moins, de préférence tous, ces enchaînements soient libres en rotation et donc exocycliques.

- 15 En cas de mélange obtenu à partir de plusieurs (en général, deux) types de monomères, il est préférable que celui ou ceux des monomères qui réponde aux conditions ci-dessus et notamment à la condition sur la présence d'enchaînements polyméthylène $(CH_2)_\pi$ représente au moins un tiers, avantageusement un demi, de préférence deux tiers des fonctions isocyanates masquées.

- 20 Bien entendu, les résultats sont particulièrement bons lorsque la totalité du monomère utilisé présente cette caractéristique de posséder des enchaînements polyméthylène.

- 25 Les contraintes ci-dessus sont applicables aussi bien en cas de prépolymères ou de précondensats obtenus à partir de mélange de monomères que de prépolymères et de précondensats obtenus par mélange simple de prépolymères et de précondensats.

- 30 Ainsi, la présente invention est particulièrement intéressante pour les isocyanates masqués qui ne présentent pas de fonctions isocyanates masquées qui soient portées par un carbone cycloaliphatique endocyclique. En effet, ces isocyanates masqués présentent naturellement des températures de transition vitreuse supérieures à celles des isocyanates masqués issus de polyméthylènediisocyanate.

- 35 Ainsi, l'invention présente de nombreux intérêts pour les dérivés des polyméthylènediisocyanates parmi lesquels on peut citer l'hexaméthylènediisocyanate, le tétraméthylènediisocyanate et un isomère de l'hexaméthylènediisocyanate, à savoir le pentaméthylènediisocyanate substitué par un méthyle.

Les isocyanates masqués sont issus des isocyanates libres par réaction avec divers agents de masquage.

Les agents de masquage convenant particulièrement à la présente invention sont ceux qui dans le test à l'octanol présentent une température de libération au moins égale à 100°C, avantageusement à 110°C, de préférence à 120°C. La température de libération est avantageusement au plus égale à 200°C, de préférence à 180°C.

Les isocyanates masqués selon la présente invention peuvent l'être par plusieurs agents de masquage. Parmi les agents de masquage, il convient de citer le triazole, ses dérivés et les divers composés mentionnés dans les brevets cités dans la présente demande.

Les isocyanates non masqués selon la présente invention présentent un cycle aliphatique. Il est également souhaitable qu'ils soient choisis parmi des composés dont la température de transition vitreuse soit au moins égale à environ 40°C.

Les composés convenant particulièrement bien sont les oligomères ou les oligocondensats des monomères cycloaliphatiques. Parmi ces produits, ceux qui sont préférés sont ceux qui sont issus de l'homo- ou de l'hétéro-trimérisation d'un monomère cycloaliphatique.

Ces monomères sont avantageusement qu'au moins l'une, avantageusement les deux fonctions isocyanates, soit distante du cycle le plus proche d'au plus un carbone et de préférence est reliée directement à lui. En outre, ces monomères cycloaliphatiques présentent avantageusement au moins une, de préférence deux fonctions isocyanates choisies parmi les fonctions isocyanates secondaire, tertiaire ou néopentylique.

Les meilleurs résultats sont obtenus quand la liberté conformationnelle du monomère cycloaliphatique est faible. Comme monomères susceptibles de donner de bons résultats, on peut citer à titre d'exemple, et même de paradigme les monomères suivants :

- le norbornanediisocyanate souvent appelé par son sigle NBDI ;
- l'isophoronediiisocyanate ou IPDI ou 3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylisocyanate ; enfin
- le composé issu de l'hydrogénation des deux noyaux des diisocyanatobiphényles (H_{12} NDI).

Pour obtenir un effet sur l'augmentation de température de transition vitreuse de la composition, il est préférable que le rapport en masse entre les isocyanates libres et les isocyanates masqués soit au moins égal à 0,1 avantageusement à 0,2 de préférence à 0,3. En revanche, pour maintenir les

qualités liées aux isocyanates masqués non cycliques, il est préférable que le rapport en équivalent entre les fonctions isocyanates libres et les fonctions isocyanates masquées soit au plus égal à environ 1, avantageusement à 1,0, de préférence à 0,7.

5 Les compositions selon la présente invention peuvent aisément être préparées par mélange de l'isocyanate libre dans l'isocyanate masqué fondu.

La présence de catalyseur de condensation entre les agents de masquage et les isocyanates ne gêne en aucune façon. Cela est particulièrement vrai pour les amines tertiaires qui servent souvent de catalyseur.

10 La présente demande vise aussi l'utilisation selon les techniques spécifiées ci-dessus du composé cycloaliphatique à température de transition vitreuse au moins égale à 40°C pour remonter la température de transition vitreuse d'isocyanates aliphatiques masqués.

TEST A L'OCTANOL - définitions

température de "libération" : c'est la température la plus faible à laquelle l'agent (ou de "déblocage") de masquage de l'isocyanate masqué est déplacé à hauteur de 9/10 (arrondi mathématique) par un monoalcool primaire (l'alcool primaire est en général l'octanol).

durée de vie au stockage : Pour s'assurer une bonne durée de vie au stockage, il est préférable de choisir des fonctions isocyanates masquées dont le test à l'octanol montre une "libération" à 80°C, avantageusement à 90°C, au plus égale à 90 %.

Avancement de la réaction : On considère que la réaction est complète si elle est réalisée à plus de 90 %.

15

MODE OPERATOIRE

Dans un tube, type SCHOTT, avec agitation magnétique, on charge environ 5 mmol en équivalent NCO masqué protégé à évaluer.

20 On ajoute 2,5 à 3 ml de dichloro-1,2-benzène (solvant) l'équivalent d'octanol-1 (5 mmol, soit 0,61 g et éventuellement avec le catalyseur à tester avec le groupe masquant).

Le milieu réactionnel est ensuite porté à la température testée. On chauffe alors pendant 6 h à la température testée, de façon à débloquent et ainsi rendre

réactives les fonctions isocyanates. La réaction terminée, le solvant est éliminé par distillation sous vide et le résidu est analysé en RMN, masse et infrarouge.

A partir de ces données, on évalue le pourcentage de fonctions isocyanates masquées condensés avec l'octanol-1.

5

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemples de synthèses pour poudre avec IPDT NCO libre.

10

Exemple 1/ Synthèse de composition de polyisocyanates poudre (HDT bloqué triazole/IPDT (70/30 poids/poids)) (TOL 6597)

Dans un réacteur agité à double enveloppe on ajoute successivement, 290 g d'hexaméthylènediisocyanate trimère (TOLONATE HDT) (titre NCO : 0,521), 15 107,5 g de 1,2,4-triazole et 3,98 g de triéthylamine (1 % en masse sur le total des composés/2,6 % molaire par rapport aux fonctions NCO libres de l'HDT). Le milieu réactionnel est chauffé à 95°C. La réaction est exothermique et la température du milieu réactionnel monte à 125°C. La température redescend doucement à 95°C. Après 1 h 30, l'analyse infrarouge d'un prélèvement indique 20 que toutes les fonctions isocyanates sont bloquées par le triazole. On ajoute alors à 110°C, 170,5 g d'isophoronediiisocyanate trimère (IPDT). Après un quart d'heure de mélange, le produit est coulé puis broyé pour donner 568 g d'une poudre blanche de Tg 34°C qui est stable au stockage.

La composition comporte donc un polyisocyanate HDT à fonctions 25 isocyanates masquées par un seul agent de blocage et un polyisocyanate cycloaliphatique à fonctions isocyanates libres.

Exemple 2/ Synthèse de composition de polyisocyanate poudre (HDT 30 bloqué triazole/acide parahydroxybenzoïque (80/20 mol/mol) / IPDT (70/30 poids / poids)) (TOL 6597)
(TOL 6598)

Dans un réacteur agité de 500 ml à double enveloppe, on ajoute 35 successivement 201,84 g de TOLONATE HDT 58,11 g de 1,2,4-triazole et 33,41 g d'acide parahydroxybenzoïque. Le mélange réactionnel est chauffé à 90°C. Après une heure de réaction, 2,93 g de triéthylamine sont ajoutés. Après 1 h 30, l'analyse infrarouge d'un prélèvement indique que toutes les fonctions

isocyanates sont bloquées par le triazole. On ajoute alors à 110°C, 125,73 g d'isophoronediiisocyanate trimère. Après 1 h de mélange, le produit est coulé puis broyé pour donner 420 g d'une poudre blanche de Tg 45°C qui est stable au stockage.

- 5 La composition comporte donc un polyisocyanate HDT à fonctions isocyanates masquées par un mixte d'agent bloquants dont l'un comporte une fonction acide carboxylique et un polyisocyanate cycloaliphatique à fonctions isocyanates libres.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition isocyanate utile pour les applications en peintures poudre, caractérisée par le fait qu'elle comporte un composé isocyanate masqué et un composé isocyanate cycloaliphatique non masqué.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit composé isocyanate masqué présente un squelette aliphatique.
- 15 3. Composition selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que ledit composé isocyanate masqué présente un squelette aliphatique qui comporte dans son squelette au moins un enchaînement di- ou polyméthylène.
- 20 4. Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que ledit composé isocyanate masqué ne présente pas de fonctions isocyanate masquées qui soient portées par un carbone cycloaliphatique endocyclique.
- 25 5. Composition selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que ledit composé isocyanate masqué est issu d'un monomère polyméthylènediisocyanate, d'un des (co)oligomères de ce dernier ou d'un de ses (co)oligocondensats.
- 30 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que ledit monomère polyméthylènediisocyanate, est le tétra, penta ,ou hexaméthylènediisocyanate, substitué au plus une fois.
- 35 7. Composition selon les revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que ledit (co)oligomère ou (co)oligocondensat comporte une ou plusieurs fonctions urétinedione, isocyanurique, biuret, allophanate, carbamate de polyol.
8. Composition selon les revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que ledit isocyanate cycloaliphatique non masqué présente une Tg au moins égale à environ 40°C.

9. Composition selon les revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que ledit isocyanate cycloaliphatique est un oligomère d'un monomère cycloaliphatique.
- 5 10. Composition selon les revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que ledit isocyanate cycloaliphatique est issu de l'homo- ou de l'hétéro-trimérisation d'un monomère cycloaliphatique.
- 10 11. Composition selon les revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'au moins une, avantageusement deux, fonction isocyanate est distante du cycle plus proche d'au plus un carbone, et est de préférence reliée directement à lui.
- 15 12. Composition selon les revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'au moins une, avantageusement deux, fonction isocyanate est choisie parmi les fonctions isocyanates secondaire, tertiaire ou néopentylique.
- 20 13. Composition selon les revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le rapport (en masse) entre les isocyanates libres et les isocyanates masqués est au moins égal à 0,1, avantageusement à 0,2, de préférence à 0,3.
- 25 14. Composition selon les revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que le rapport (en équivalent) entre les fonctions isocyanates libres et les fonctions isocyanates masquées est au plus égal à environ 1, avantageusement à 1,0, de préférence à 0,7.
- 30 15. Procédé de préparation d'une composition selon les revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que l'on mélange l'isocyanate libre dans l'isocyanate masqué fondu.
- 35 16. Utilisation de composés cycloaliphatiques à température de transition vitreuse (T_g) au moins égale à 40°C, pour remonter la température de transition vitreuse (T_g) d'isocyanate aliphatique masqué.
17. Utilisation de composition selon les revendications 1 à 15, comme ingrédient d'un revêtement, avantageusement sous forme de poudre.